

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277717

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C09J175/06
C08G 18/42

(21)Application number : 2002-083052

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 25.03.2002

(72)Inventor : KOMENO MASAMI
NISHIMURA KATSUhide

(54) REACTIVE HOT MELT ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reactive not melt adhesive which has good workability, exhibits a superior initial adhesive strength, and gives superior mechanical strengths and heat resistance after a moisture cure.

SOLUTION: The reactive hot melt adhesive contains as the major component a urethane prepolymer having an isocyanate group on the terminals, which is obtained by using a polyol component-which contains (1) a polyester polyol obtained from an acid component containing succinic acid as a major component and a diol and (2) a polyester polyol obtained from an acid component containing adipic acid as a major component and a diol and/or a polyester polyol obtained from an acid component containing phthalic acid as a major component and a diol and in which the polyester polyol (2) has a melting point lower than that of the polyester polyol (1) and (3) a polyisocyanate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277717

(P2003-277717A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003. 10. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 175/06		C 0 9 J 175/06	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-83052(P2002-83052)

(22) 出願日 平成14年3月25日 (2002. 3. 25)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 米野 雅美

大阪府泉佐野市高松北2-5-4

(72) 発明者 西村 勝英

大阪府和泉市いぶき野5-3-5, 601

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【課題】 作業性がよく、優れた初期接着力を発現し、湿気硬化後、優れた機械的強度と耐熱性を有する反応性ホットメルト接着剤を提供する。

【解決手段】 (1) コハク酸を主成分とする酸成分とジオールとから得られるポリエステルポリオール及び
(2) アジピン酸を主成分とする酸成分とジオール成分とから得られるポリエステルポリオール又は/及びフタル酸を主成分とする酸成分とジオールとから得られるポリエステルポリオールを含有し、且つ該ポリエステルポリオール(2)が前記ポリエステルポリオール(1)よりも融点が低いポリエステルポリオールであるポリオール成分と、(3) ポリイソシアネートを用いて得られる末端にイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを主成分とする反応性ホットメルト接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) コハク酸を主成分とする酸成分とジオールとから得られるポリエステルポリオール及び

(2) アジピン酸を主成分とする酸成分とジオール成分とから得られるポリエステルポリオール又は／及びフタル酸を主成分とする酸成分とジオールとから得られるポリエステルポリオールを含有し、且つ該ポリエステルポリオール(2)が前記ポリエステルポリオール(1)よりも融点が低いポリエステルポリオールであるポリオール成分と、(3) ポリイソシアネートを用いて得られる末端にイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを主成分とする反応性ホットメルト接着剤。

【請求項2】 ポリエステルポリオール(1)が融点70℃以上である請求項1記載の反応性ホットメルト接着剤。

【請求項3】 ポリエステルポリオール(2)が融点70℃以下である請求項1記載の反応性ホットメルト接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、初期接着性、機械的物性、耐熱性に優れた反応性ホットメルト接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタンプレポリマーを主成分とする湿気硬化型の反応性ホットメルト接着剤は、加熱により熱溶解させ、被着体に塗布後、張り合わせし、冷却固化による初期接着、更に湿気硬化による最終接着をする接着剤であり、近年、溶剤を含まないことより近年環境対応の観点から需要が著しく増している。

【0003】反応性ホットメルト接着剤としては、接着体に塗布し、張り合わせた後、速やかに固化して接着力を発現する初期接着性と、湿気硬化後の、機械的強度と耐熱性が要求される。

【0004】例えば、特開平3-152112には、融点が30～60℃で分子量が800～8000のポリエステルジオール70～98重量部と融点が65～150℃で分子量が600～8000のポリエステルジオール2～30重量部をポリイソシアネートと反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いた接着方法が提案されている。しかし、かかる特許に記載されている接着方法では、より優れた固化速度をもたらすことができず、しかも耐熱接着力も十分でないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熔融時に作業性がよく、接着体に塗布し張り合わせた後、速やかに固化して優れた初期接着力を発現し、湿気硬化後、優れた機械的強度と耐熱性を有する反応性ホットメルト接着剤を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(1) コハク酸を主成分とする酸成分とジオールとから得られるポリエステルポリオール及び(2) アジピン酸を主成分とする酸成分とジオール成分とから得られるポリエステルポリオール又は／及びフタル酸を主成分とする酸成分とジオールとから得られるポリエステルポリオールを含有し、且つ該ポリエステルポリオール(2)が前記ポリエステルポリオール(1)よりも融点が低いポリエステルポリオールであるポリオール成分と、(3) ポリイソシアネートを用いて得られる末端にイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを主成分とする反応性ホットメルト接着剤を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の反応性ホットメルト接着剤の主成分である末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとは、上記ポリオール成分とポリイソシアネートを通常イソシアネートのNCO当量とポリオールのOH当量の比でNCO基が過剰となるように反応させて得られる。NCO基／OH基の当量比は、好ましくは1. 1～5. 0の範囲であり、より好ましくは1. 5～3. 0の範囲である。NCO／OH基当量比がかかる範囲であれば、優れた加工適性と適度な架橋密度が得られる。

【0008】本発明で用いられる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのポリオール成分であるポリエステルポリオール(1)は、コハク酸を必須成分とする酸成分とジオールから得られるポリエステルポリオールであり、好ましくは融点が70℃以上のポリエステルポリオールであり、好ましくは数平均分子量600～60000のものである。

【0009】コハク酸と併用できる酸成分としてはマレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、フタル酸等のジカルボン酸が挙げられる。これらは必要に応じて2種以上併用しても構わない。コハク酸及び他のジカルボン酸は無水物やエステル化物として反応に供することができる。尚、酸成分中のコハク酸の量は、100モル%が好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲であれば他のジカルボン酸を併用することができることから特に制限されないものの、好ましくは30モル%以上である。

【0010】ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジ

オール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのEOまたはPO付加物等が挙げられ、1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0011】また、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのポリオール成分であるポリエステルポリオール(2)は、アジピン酸を必須成分とする酸成分とジオール成分から得られるポリエステルポリオール又は／及びフタル酸を必須成分とする酸成分とジオール成分から得られるポリエステルポリオールであり、好ましくは融点が70℃以下のポリエステルポリオールであり、好ましくは数平均分子量600～60000のものである。

【0012】アジピン酸もしくはフタル酸と併用できる酸成分としてはマレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 5-ナフタル酸、2, 6-ナフタル酸等のジカルボン酸が挙げられる。これらは必要に応じて2種以上併用しても構わない。アジピン酸、フタル酸及び他のジカルボン酸は無水物やエステル化物として反応に供することができる。尚、酸成分中のアジピン酸及びフタル酸の量は、それぞれ100モル%が好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲であれば他のジカルボン酸を併用することができることから特に制限されないものの、好ましくはそれぞれ30モル%以上である。

【0013】ポリエステルポリオール(2)でのジオールとしては、ポリエステルポリオール(1)を得るために用いられるジオール成分でよく、1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0014】ポリエステルポリオール(1)およびポリエステルポリオール(2)の融点は、Differential Scanning Calorimetry(DSC)によって測定され、毎分10℃にて昇温した際、検出される吸熱ピークにより決定される。

【0015】上記ポリエステルポリオール(1)とポリエステルポリオール(2)との重量比率は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されないが、

(1)/(2)で好ましくは1/99～99/1、より好ましくは1/99～40/60である。

【0016】本発明において上記ポリエステルポリオール(1)および(2)を含有するポリオール成分には、他のポリオールも必要に応じて併用することができる。他のポリオールとしては、例えば、ラクTONの開環重合により得られるラクTON系ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、更に、アクリルポリオール

ル、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油ポリオール等が挙げられる。かかる他のポリオールの使用量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されないが、好ましくはポリオール成分中0～70モル%である。

【0017】本発明での(3)ポリイソシアネートとしては、特に限定されるものではないが、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、溶融して使用するホットメルト樹脂に用いられることを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低いジフェニルメタンジイソシアネートが最も好ましい。

【0018】本発明で用いられるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを調製するには、公知慣用の種々の方法を用いればよく、特に限定はしない。例えば、ポリエステルポリオール(1)とポリエステルポリオール(2)を予め、混合攪拌しておき、過剰なポリイソシアネートと窒素気流下、70℃～150℃の温度で反応させて得る方法が代表的である。

【0019】イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを調製する際に、必要に応じて本来の湿気硬化性を損なわない範囲でイソシアネート基と反応する活性水素を有する鎖伸長剤を用いてプレポリマーの分子量を大きくしてもよい。

【0020】また、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを調製するに際して、必要ならば、ウレタン化触媒或いは安定剤等を使用することも出来る。これらの触媒や安定剤等は、斯かる反応の任意の段階で加えることが出来る。

【0021】また、ポリエステルポリオール(1)とポリイソシアネートとを反応させたイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーと、ポリエステルポリオール(2)とポリイソシアネートを反応させたイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを各々調整した後、攪拌混合して用いてももちろん差し支えない。

【0022】このようにして調製される当該プレポリマーの数平均分子量としては、特に限定はしないが、流動性や加工性などの面から、好ましくは500～500000の範囲内、より好ましくは1000～100000の範囲内である。

【0023】本発明の反応性ホットメルト接着剤の製造するにあたっては、上記のホットメルトウレタンプレポリマーに必要なに応じて、触媒、シランカップリング剤、

10

20

30

40

50

粘着付与剤、芳香族オイル、ワックス、可塑剤、安定剤、軟化剤、充填剤、顔料、蛍光増白剤等の添加剤や、熱可塑性ポリマー等が単独若しくは複数添加されてもよい。

【0024】このようにして得られた本発明の反応性ホットメルト接着剤は、加熱装置を備えたロール、コーター、ハンドガン等の公知の塗布機で加熱熔融後、被着体と張り合わせるにより接着できる。

【0025】本発明の反応性ホットメルト接着剤は、種々の基材の接着に使用できるが、例えば木材、紙、ゴム、プラスチック、布、繊維、フィルム、PVC、オレフィン、PET、金属などの接着に有用である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び％は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。

【0027】(合成例1) ポリエステルポリオール (A-1)

エチレングリコール45部とコハク酸82部を脱水縮合反応させて酸価0.50、水酸基価32.1、融点101℃のポリエステルポリオール (A-1) を得た。

(合成例2) ポリエステルポリオール (A-2)

1, 4-ブタンジオール55部とコハク酸68部を脱水縮合反応させて酸価0.78、水酸基価32.2、融点114℃のポリエステルポリオール (A-2) を得た。

(合成例3) ポリエステルポリオール (B-1)

1, 6-ヘキサンジオール54部とアジピン酸63部を脱水縮合反応させて酸価0.91、水酸基価25.0、融点57℃のポリエステルポリオール (B-2) を得た。

(合成例4) ポリエステルポリオール (B-2)

エチレングリコール3部、ネオペンチルグリコール46部、無水フタル酸33部とアジピン酸32部を脱水縮合反応させて酸価0.88、水酸基価56.0、融点30℃以下、Tg約10℃のポリエステルポリオール (B-2) を得た。

(合成例5) ポリエステルポリオール (C-1)

1, 6-ヘキサンジオール41部と、デカメチレンジカルボン酸73部を脱水縮合反応させて酸価0.71、水酸基価34.0、融点75℃のポリエステルポリオール (C-1) を得た。

【0028】《実施例1》1リットル4ツロフラスコにポリエステルポリオール (A-1) 20部とポリエステルポリオール (B-1) 180部を入れ、120℃に減圧加熱して水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を23部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応し、反応性ホットメル

ト接着剤 (プレポリマー1) を得た。

《実施例2》1リットル4ツロフラスコにポリエステルポリオール (A-2) 40部とポリエステルポリオール (B-2) 160部を入れ、120℃に減圧加熱して水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を50部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応し、反応性ホットメルト接着剤 (プレポリマー2) を得た。

10 《比較例1》1リットル4ツロフラスコにポリエステルポリオール (C-1) 60部とポリエステルポリオール (B-1) 140部を入れ、120℃に減圧加熱して水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を22部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応し、反応性ホットメルト接着剤 (プレポリマー3) を得た。

《比較例2》1リットル4ツロフラスコにポリエステルポリオール (B-2) 200部を入れ、120℃に減圧加熱して水分0.05%となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を22部加えた後、90℃まで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応し、反応性ホットメルト接着剤 (プレポリマー4) を得た。

【0029】得られた反応性ホットメルト接着剤を用いて、粘着性消失時間、初期接着強度、常態接着強度、耐熱接着強度の測定を行った。試験方法は次の通りである。結果を第1表に示す。

<粘着性消失時間>紙製ハニカムコアの両面にロールコーターを用いて塗布温度120℃、塗布量50g/m²にて接着剤を塗布し、40℃の室温に放置して接着剤の粘着性が消失するまでの時間を測定した。

<初期接着強度>紙製ハニカムコアの両面にロールコーターを用いて塗布温度120℃、塗布量50g/m²にて接着剤を塗布し、40℃の室温に放置して接着剤の粘着性を消失させ、鋼板を重ね合わせ後、80℃、0.5kg/cm²で60秒間加熱プレスし、さらに20℃、0.5kg/cm²で60秒間プレスした。その後、直ちに接着面に対して垂直方向に400g~2kgの荷重のクリープ試験を行い、落下した荷重にて初期接着力を測定した。

<常態接着強度>初期接着強度と同様にして得られた接着サンプルを20℃、相対湿度65%の雰囲気中で24時間養生した後、接着面に対して垂直方向にオートグラフにて50mm/minの引張速度にて引張強度を測定した。

<耐熱接着強度>初期接着強度と同様にして得られた接着サンプルを20℃、相対湿度65%の雰囲気中で24時間養生した後、80℃にて接着面に対して垂直方向にオートグラフにて50mm/minの引張速度にて引張強

度を測定した。

* * 【0030】 第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
粘着性消失時間 (秒)	1 2	1 5	2 5	3 5
初期接着強度 (kg)	2 以上	2 以上	2 以上	0. 8
常態接着強度 (kg/cm ²)	4. 5	4. 2	4. 0	2. 0
耐熱接着強度 (kg/cm ²)	2. 8	2. 2	1. 8	0. 8

【0031】

※硬化後、優れた機械的強度と耐熱性を裕氏、従来のホッ

【発明の効果】本発明の反応性ホットメルト接着剤は、 10 トメルト接着剤を用いた場合に比べ、生産ラインの高速
 溶融時に作業性がよく、接着体に塗布し張り合わせた 化が可能となり、極めて短時間でかつ、簡単に接着作業
 後、速やかに固化して優れた初期接着力を発現し、湿気※ を実施することができる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4J034 DF01 DF02 DF11 DF16 DF17
 DF20 DF22 DH01 DP12 DP18
 EA12 HA01 HA07 HC03 HC12
 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52
 HC61 HC67 HC71 HC73 JA41
 KA01 RA08
 4J040 EF111 EF281 GA20 JB01
 LA06 LA08 MA02 MA08 MA09
 MA10 MB02 MB03